МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Ядерно-физические методы

Инструкция № 151—ЯФ

ЗОЛОТО

Москва
1978

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Ядерно-физические методы
Инструкция № 151—ЯФ

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ

Всесоюзный научно исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1978

Инструкция № 151-ЯФ рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых геохимических проб - УI категории.

(Протокол № 28 от 19 января 1976г.)

Председатель НСАМ	Г.В.Остроумов
Председатель секции ядерно-физических методов	А.Л. Якубович
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 151-ЯФ рассмотрена Научным советом по аналитическим методам (протокол № 28 от 19 января 1976г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 декабря 1977 г.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ[x)]

Сущность метода

Методика определения золота, разработанная Э.Е. Раковским и Б.Л. Серебряным[6], заключается в облучении проб тепловыми нейтронами атомного реактора, растворении облученных проб в царской водке, экстракции ионного ассоциата золота с субстехиометрическим количеством трифенилгуанидиния дихлорэтаном из 0,5 н. солянокислого раствора и измерении радиоактивности экстракта.

Определению золота мешают йод, сурьма и таллий.

Йод-131 образуется при облучении содержащегося в пробе теллура тепловыми нейтронами. Для удаления йода остаток после обработки пробы царской водкой прокаливают.

Для устранения мешающего влияния сурьмы, содержащейся в пробе, 0,5 н. солянокислый раствор, полученный после растворения пробы, кипятят в течение 3-5 мин. на водяной бане. При этом сурьма переходит в гидролизованную неэкстрагируемую форму.

Таллий мешает определению золота при его содержании более 0,1%, но пробы с таким высоким содержанием таллия встречаются крайне редко.

Эталоны готовят нанесением на фильтровальную бумагу эталонных солянокислых растворов с известным содержанием золота и последующим их высушиванием.

Пробы и эталоны, помещенные в алюминиевый пенал, облучают в потоке тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтрон/ ($см^2$. сек) в течение 22 часов. Время остывания составляет 5-7 суток.

---

x) Внесена в НСАМ лабораторией ядерных и физико-химических методов анализа ЦНИГРИ.

Гамма-излучение ^{198}Au (E_γ = 412 кэв) измеряют на гамма-спектрометре, помещая пробы в колодец кристалла NaJ(Tl).

Для получения стабильного выхода золота при его выделении в радиохимически чистом виде необходимо прибавить носитель (1 мл 10^{-2} М раствора $HAuCl_4$) и таким образом увеличить содержание золота, так как при работе с микрограммовыми количествами возможны неконтролируемые потери радиоактивного изотопа ^{198}Au .

Навеска пробы составляет от 1 до 100 мг в зависимости от количества имеющегося исследуемого материала. Порог чувствительности метода равен 5.10^{-11} г Au .

В табл.1 даны допустимые расхождения между повторными определениями золота[2] по УI категории (2 D).

Таблица 1

Допустимые расхождения[2] для УI категории

Содержание золота, %	Допустимые расхождения отн. % ($D_{доп}$)
0,005 - 0,0099	36
0,002 - 0,0049	50
0,001 - 0,0019	70
0,0005 - 0,00099	83

В табл.2 приведены расхождения между повторными определениями по данным авторов инструкции для содержаний от 5.10^{-3} до 2.10^{-7}%, для определения которых она и рекомендуется.

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов

Содержание золота,%	Фактические расхождения, отн.% ($D_{эксп.}$)	Запас точности ($D_{доп}$/ $D_{эксп.}$)
0,005 - 0,0099	29,1	1,2
0,0005 - 0,00099	37,5	2,2
0,000028	72,8	1,1
0,00000019	81,2	1,0

Методика проверена на пробах различных минералов (пирит, халькопирит, галенит, амфибол, кварц и др.) и на породах с малым содержанием золота.

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная d[x] 1,40, х.ч.
2. Кислота соляная d 1,19, х.ч., и 0,5 н. раствор.
3. Кислота хлорная концентрированная (57%-ная), х.ч.
4. 1,2-Дихлорэтан.
5. $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор хлорида трифенилгуанидиния в дихлорэтане.
6. Фильтры с синей лентой.
7. Алюминиевая фольга толщиной 0,1-0,2 мм из алюминия марки А-995.
8. Носитель золота (10^{-2} М раствор $HAuCl_4$). Навеску металлического золота 0,2 г (200 мг) помещают в термостойкий стакан на 50 мл, приливают 20 мл царской водки[xx], накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения золота и удаления бурых паров NO_2. Раствор количественно переносят концентрированной соляной кислотой в мерную колбу на 100 мл, доливают до метки концентрированной соляной кислотой и тщательно перемешивают. В 1 мл полученного 10^{-2} М раствора $HAuCl_4$ содержится 2 мг золота.
9. Эталоны, содержащие 0,1 мкг золота. Для приготовления эталонов 0,1 мл раствора-носителя (10^{-2} М раствор $HAuCl_4$) помещают в колбу на 100 мл, доливают до метки концентрированной соляной кислотой и перемешивают. В 1 мл полученного 10^{-5} М раствора $HAuCl_4$ содержится 0,002 мг (2 мкг) золота. Из фильтров с синей лентой нарезают полоски шириной 10 мм. Пипеткой на 0,1 мл наносят на конец полоски 0,05 мл раствора (0,1 мкг золота). Высушенную под кварцевой лампой или над плиткой полоску помещают между двумя полосками чистого фильтра того же размера, отрезают конец, на который нанесено золото (~ 15 мм), и заворачивают его в алюминиевую фольгу.

---

x) d- относительная плотность.

xx) Смесь азотной d 1,40 и соляной d 1,19 кислот в отношении 1:3.

Аппаратура и принадлежности

1. Одноканальный или многоканальный гамма-спектрометр с кристаллом NaJ(Tl)[1,7].
2. Транспортный свинцовый контейнер для перевозки облученных проб типа КЛ-7,0; КЛ-8,8 и др.
3. Переносные контейнеры типа 4 КГ, КИЗ-50 м и др.
4. Бокс для разборки радиоактивных проб типа 6 КНЕ.
5. Инструмент дистанционный типа ИД.
6. Набор индивидуальных дозиметров.
7. Радиометр типа "Сигнал", СРП-2 или аналогичный.
8. Контейнер из алюминия марки А-995.
9. Весы торзионные ВТ с ценой деления 0,5 мг.
10. Весы аналитические АДВ-200.
11. Плитка электрическая.
12. Водяная баня.
13. Тигли корундовые.
14. Стеклянные стаканы на 100 мл.
15. Мерные колбы на 100 мл.
16. Пипетки измерительные 0,1, 1,0 и 2,0 мл.
17. Пробирки с притертой пробкой емкостью 20 мл.
18. Пробирки центрифужные стеклянные емкостью 10 мл.
19. Пробирки стеклянные для измерения радиоактивности золота.

Ход анализа

1. Подготовка проб к облучению

Навеску пробы 100 мг, взвешенную на аналитических или торзионных весах с точностью не хуже 1%, заворачивают в алюминиевую фольгу (при анализе мономинеральных фракций навеска может быть меньше). Пробы и эталоны помещают в алюминиевый пенал. В пенал входит около 100 проб, в том числе не менее трех эталонов. Так как плотность потока тепловых нейтронов вдоль канала реактора может меняться, эталоны должны быть размещены равномерно по всей длине пенала.

2. Облучение проб в реакторе

Перед облучением составляют акт, в котором указывают условия облучения, вид, вес и средний химический состав проб, характер упаковки и ожидаемую суммарную активность без свинцовой защиты.

Пробы облучают в ядерном реакторе в потоке тепловых нейтронов $1,2.10^{13}$ нейтрон/($см^2$. сек) в течение 22 часов.

Облученные пробы перевозят в свинцовом контейнере в хранилище, где они "остывают" в течение 5-7 дней.

3. Определение содержания золота

Облученную пробу высыпают из фольги в стеклянный стакан или в корундовый тигель, добавляют 2 мг носителя золота (I мл 10^{-2} М раствора $HAuCl_4$), растворяют в царской водке при нагревании на плитке, раствор упаривают досуха, остаток прокаливают в течение 5 мин. и снова растворяют в 3-4 мл царской водки. Раствор упаривают до объема I-2 мл., приливают соляную кислоту d I,I9 и снова упаривают до объема I-2 мл. Фильтруют в пробирку на 20 мл, промывая осадок на фильтре водой. Общий объем раствора в пробирке доводят до I0 мл. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. и после охлаждения добавляют 2 мл $2,5.10^{-3}$ М раствора хлорида трифенилгуанидиния в дихлорэтане. Пробирку встряхивают в течение 3 мин. и после расслоения раствора нижнюю фазу с помощью пипетки переносят в центрифужную пробирку. При этом на внешней поверхности пипетки может остаться некоторое количество раствора верхней фазы, которое попадет в отобранную нижнюю фазу. Поэтому к раствору в центрифужной пробирке прибавляют I,5 мл 0,5 н. соляной кислоты и после встряхивания в течение трех минут и последующего центрифугирования отбирают I мл органической фазы в стеклянные пробирки для измерения радиоактивности ^{198}Au .

Облученный эталон помещают в стеклянный стакан, добавляют I мл (2 мг) носителя золота, упаривают досуха со смесью хлорной и азотной кислот (I:I), растворяют в царской водке и затем продолжают по ходу анализа.

Радиоактивность ^{198}Au определяют на одноканальном или многоканальном гамма-спектрометре по фотопику с энергией 0,412 Мэв.

Содержание золота в пробе ($C_{пр}$) рассчитывают по формуле:

$$C_{пр}\,(\%) = \frac{C_{эт} \cdot A_{пр}}{A_{эт} \cdot P_{пр}} \cdot 100 \quad ,$$

где $C_{эт}$ -содержание золота в эталоне, мг (0,1 мкг);

$A_{пр}, A_{эт}$- активность пробы и эталона, имп/мин;

$P_{пр}$ - вес пробы, мг.

4. Мытье химической посуды

Во избежание сорбции радиоактивного вещества на стенках посуды не следует долго держать в ней растворы проб. Посуду (корундовые тигли, стеклянные стаканы) следует вычистить содой, обмыть водой, прокипятить 10-15 мин. в царской водке и снова обмыть водой. Центрифужные пробирки и пробирки для измерения радиоактивности следует ополоснуть ацетоном, прокипятить 10-15 мин. в царской водке и обмыть водой.

Техника безопасности

При работе с радиоактивными веществами следует руководствоваться общепринятыми правилами[3,4]. По количеству активности на рабочем месте определение золота относится к Ш классу. Группа радиотоксичности зависит от состава проб, но в среднем ее можно отнести к группе В.

Следует иметь в виду, что при облучении активируются все элементы, входящие в состав пробы, причем образующиеся изотопы имеют самые различные периоды полураспада (от нескольких секунд до нескольких лет) и обладают бета- и гамма-излучением различной энергии.

При радиохимическом определении золота необходимо придерживаться следующих практических рекомендаций по технике безопасности:

а) при работе с радиоактивными веществами необходимо пользоваться резиновыми перчатками и пинцетом;

б) вскрывать пенал и разбирать пробы разрешается только в боксе;

в) пробу следует разлагать в вытяжном шкафу при включенной приточно-вытяжной вентиляции;

г) при всех химических операциях необходимо соблюдать общие правила работы в химических лабораториях.

В связи с использованием аппаратуры, находящейся под высоким напряжением, необходимо придерживаться правил работы с электрическими приборами[5].

Литература

I. Анализатор амплитудный дифференциальный одноканальный "ААДО-I", I960. Техническое описание, инструкция и паспорт.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. М., ВИМС, I975.

3. Нормы радиационной безопасности НРБ-69 № 82I-А-69.М., Атомиздат, I970.

4. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72. М., Атомиздат, I973.

5. Правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок промышленных предприятий. Госэнергоиздат, I96I.

6. Раковский Э.Е., Серебряный Б.Л. Радиохимия, I0, I,75 (I968).

7. Универсальный сцинтилляционный датчик типа УСД, I960. Техническое описание.

Заказ № 56/77. Л-93251. 1/П-78г. Объем 0,5 уч.-изд.л.
Тираж 450

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974г. Н.П.ЛАВЕРОВ

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Количественный анализ

Категория	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4–I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975 г.

gost.e-ecolog.ru